

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008836028

WPI Acc No: 1991-340045/199146

XRAM Acc No: C91-146846

XRPX Acc No: N91-260492

Efficient photovoltaic cell for solar energy conversion - having titanium dioxide layer coated with photosensitive dye in contact with redox electrolyte system

Patent Assignee: GRAETZEL M (GRAE-I); ECOLE POYTECHNIQUE FED LAUSANNE (ECOL-N); ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE LAUSANNE (ECOL-N)

Inventor: GRAETZEL M; NAZEERUDDIN M K; OREGAN B; NAZEERUDDIN M; O'REGAN B; NAZEERUDDI M

Number of Countries: 018 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9116719	A	19911031				199146	B
AU 9177483	A	19911111				199207	
EP 525070	A1	19930203	EP 91908382	A	19910417	199305	
			WO 91EP734	A	19910417		
JP 5504023	W	19930624	JP 91507923	A	19910417	199330	
			WO 91EP734	A	19910417		
AU 650878	B	19940707	AU 9177483	A	19910417	199431	
US 5350644	A	19940927	WO 91EP734	A	19910417	199438	
			US 92941073	A	19921015		
WO 9116719	A3	19920123	WO 91EP734	A	19910417	199510	
EP 525070	B1	19951220	EP 91908382	A	19910417	199604	
			WO 91EP734	A	19910417		
DE 69115688	E	19960201	DE 615688	A	19910417	199610	
			EP 91908382	A	19910417		
			WO 91EP734	A	19910417		
JP 96015097	B2	19960214	JP 91507923	A	19910417	199611	
			WO 91EP734	A	19910417		
ES 2080313	T3	19960201	EP 91908382	A	19910417	199612	

Priority Applications (No Type Date): GB 9024831 A 19901115; GB 908512 A 19900417

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9116719	A				
					Designated States (National): AU JP KR US
					Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE
EP 525070	A1	E	37	H01G-009/20	Based on patent WO 9116719
					Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE
JP 5504023	W		16	H01M-014/00	Based on patent WO 9116719
AU 650878	B			H01L-031/032	Previous Publ. patent AU 9177483
					Based on patent WO 9116719
US 5350644	A		11	H01M-006/36	Based on patent WO 9116719
EP 525070	B1	E	18	H01G-009/20	Based on patent WO 9116719
					Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE
DE 69115688	E			H01G-009/20	Based on patent EP 525070
					Based on patent WO 9116719
JP 96015097	B2		12	H01M-014/00	Based on patent JP 5504023
					Based on patent WO 9116719
ES 2080313	T3			H01G-009/20	Based on patent EP 525070

Abstract (Basic): WO 9116719 A

A photovoltaic cell comprises a light-transmitting electrically conductive layer deposited on a glass plate or a transparent polymer sheet to which one or more pref. porous high surface-area Ti dioxide (TiO₂) layers have been applied. The last TiO₂ layer (and opt. also the second from last and third from last layers) is doped with a metal ion from a divalent or trivalent metal.

USE/ADVANTAGE - Provides efficient solar energy cell, having higher efficiency than Si-based solar cell, and is able to convert diffuse light more efficiently. Can be irradiated from either side or both sides. Invented cell operates as a majority carrier device so that cell voltage depends less strongly on intensity of impinging light.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): EP 525070 B

A solar-light-responsive photovoltaic cell comprising a first electrode (4, 5, 6, 7) including (i) a light transmitting electrically conductive layer (6) deposited on a glass plate (7) or a transparent polymer sheet; (ii) at least one porous high surface area titanium dioxide layer (5) applied to said light transmitting electrically conductive layer (6); (iii) a dopant applied to at least the outermost titanium dioxide layer, said dopant being selected from a divalent metal ion, trivalent metal ion and boron; and (iv) a photosensitiser (4) applied to the dopant-containing TiO₂ layer (5), said photosensitiser being attached to the TiO₂ layer by means of interlocking groups, said interlocking groups being selected from carboxylate groups, cyano groups, phosphate groups and chelating groups with pi-conducting character selected from oximes, dioximes, hydroxy quinolines, salicylates and alpha-keto-enolates.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): US 5350644 A

Solar-light-responsive photovoltaic cell comprises a first electrode comprising (i) a light transmitting electrically conductive layer deposited on a glass plate or transparent polymer sheet; (ii) at least one porous, high surface area TiO₂ layer applied to (i); (iii) a dopant selected from divalent or trivalent metal ions and B, applied to the outermost TiO₂ layer and opt. to the 2nd and 3rd outermost layers; and (iv) a photosensitiser (O) applied to the dopant-contg. TiO₂ layer, attached to the layer by interlocking gps. selected from carboxylate, CN, phosphate gps., and chelating gps. with conducting character selected from (di)oximes, hydroxy quinolines, salicylates and alpha-keto-enolates. The cell further comprises a second electrode and a means for permitting the output of an electrical current generated by the cell.

The photosensitiser is selected from e.g. (MCl_a)(Lg)(X)), where M = Ru, Os or Fe; La = e.g. opt. substd. 2,2'-bipyridyl by 1 or 2 CO₂H gps.; opt. substd. 2,2'-biquinoline by 1 or 2 carboxy gps.; Lg = e.g. terpyridyl, opt. substd. phenyl by CO₂H and dicarboxypyridine; and X = halo, H₂O, CN, prim. and sec. alkylamine, and/or pyridine.

ADVANTAGE - The photosensitising dyes can be coated on TiO₂ films rendering such devices effective in the conversion of visible light to electrical energy.

Dwg.0/1

⑫ 公表特許公報(A)

平5-504023

⑬ 公表 平成5年(1993)6月24日

⑭ Int. Cl.⁸H 01 M 14/00
G 03 F 7/029
H 01 G 9/20

識別記号

P

庁内整理番号

8222-4K
9019-2H
7924-5E

審査請求有

予備審査請求有

部門(区分) 7(1)

(全 16 頁)

⑮ 発明の名称 光電池

⑯ 特 願 平3-507923

⑰ 出 願 平3(1991)4月17日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)10月16日

⑲ 国際出願 PCT/EP91/00734

⑳ 国際公開番号 WO91/16719

㉑ 国際公開日 平3(1991)10月31日

優先権主張 ㉒ 1990年4月17日 ㉓ イギリス(GB) ㉔ 9008512.7

⑳ 発 明 者 グレツエル, ミヒヤエル

スイス国、ツエー・ハー-1015・サン・シユルビス、シユマン・ド
ユ・マルキザ・7・アー

㉑ 出 願 人 グレツエル, ミヒヤエル

スイス国、ツエー・ハー-1015・サン・シユルビス、シユマン・ド
ユ・マルキザ・7・アー

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外3名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 1つ以上の好ましくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層が付与されたガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であって、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層を含む光電池。

2. i) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、プレートがこれら電極間の中空部を規定するように配置されており、前記中空部内には電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が更に電解液被覆二酸化チタン膜を有している電極と、

ii) 該電池によって生成された電流の進行を可能とする手段

とを備えている光電池であって、前記膜の電解液接触表面が、二価及び三価金属及びホウ素から選択される少なくとも1種のイオンでドーピングされているという改良がなされている光電池。

3. 光増感染料が、ドーパされたTiO₂層に塗布されて

いる請求項1または2に記載の光電池。

4. 遷移金属錯体光増感剤で被覆した、厚さ0.1~50ミクロンを有する二酸化チタン膜を堆積した第1の導電性プレートと、

TiO₂被覆は含まず且つ薄い電解液層によって前記第1のプレートから分離されている第2の伝導性プレートとを含む光電池であって、少なくとも一方のプレートの可視光透過率が60%以上である光電池。

5. 対電極(前記第2のプレート)が薄い電極触媒層で被覆されている請求項4に記載の光電池。

6. 光増感剤が二酸化チタンの表面に塗布されている請求項1から5のいずれか一項に記載の光電池。

7. 前記電解液がレドックス系(電荷移動リレー)を含む請求項4から6のいずれか一項に記載の光電池。

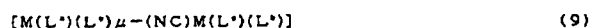
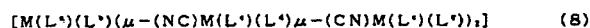
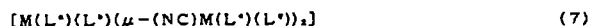
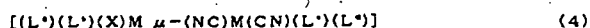
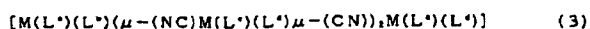
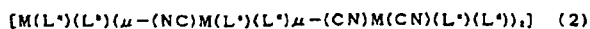
8. 実質的に図面を参照して説明された光電池。

9. ガラス支持体上の透明なTiO₂層からなる電極。

10. 配位子が二価、三価または全座のポリビリジル化合物である、未置換のまたは置換されている遷移金属錯体からなる光増感染料であって、例えば化合物:



(1)



(式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、 $\mu-(CN)$ または $\mu-(NC)$ は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており、

L^* 、 L^* 、 L^* 及び L^* の各々は独立に、未置換のまたは1つもしくは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビピリジル；C₁₋₁₈アルキル、C₁₋₁₈アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビピリジル；未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基で置換された2,2'-ビキノリン；未置換の、或いは、1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つ

のジオキシム基で置換されたフェナントロリン；バソフェナントロリンジスルホン酸；ジアザ-ヒドロキシーカルボキシ-トリフェニレン；カルボキシピリジン；フェニルピリジン；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン；(ピリジルアゾ)レゾルシノール；ビス(2-ピリジル)C₁₋₁₈アルカン；テトラC₁₋₁₈アルキルエチレンジアミン；及びジ-C₁₋₁₈アルキルグリオキシムから選択され、

L^* は、(未置換の、または未置換もしくはCOOHで置換されたフェニル基で置換された)テルピリジル及びジカルボキシ-ピリジン(好ましくは2,6-ジカルボキシ-ピリジン)から選択され、

各Xは独立に、ハロ、H₂O、CN、アミン(第一級または第二級アルキルアミン)及び/またはピリジンである)である光増感染料。

明 細 書 光電池

本発明は新規の遷移金属染料及びそれらの光電池における使用に係わる。かかる染料は、二酸化チタン膜を被覆して可視光から電気エネルギーへの変換においてデバイスを有効にすることができる。

二酸化チタン膜(層)は半導体特性が良く知られており、この特性によって光電池に有用となっている。しかしながら二酸化チタンは大きなバンドギャップを有しており、従ってスペクトルの可視領域の光を吸収しない。太陽光利用においては、太陽が光を発する波長域、即ち300~2000nmの光を集める光増感剤で二酸化チタン膜を被覆することが重要である。熱力学的考察からは、820nm以下の波長を有する全ての放射光子が光増感剤によって吸収されるときに、最も効率的に太陽エネルギーから電気への変換が行われることが判っている。従って太陽光変換に最適な染料は800nm近傍に吸収開始域(absorption onset)を有し、吸収スペクトルは、可視領域全体をカバーするようなものであるべきである。

効率的な太陽光エネルギー変換のための第2の必要条件は、光を吸収し従ってエネルギーが豊富な状態を獲

後の染料が、電子を二酸化チタン膜の伝導帯中に実用的な単位の量子効率で放出し得ることである。このためには、染料が二酸化チタンの表面に適当な結合基(interlocking group)を介して結合することが必要である。結合基の機能は、染料の発色基と半導体の伝導帯との間に電気的結合を提供することである。このタイプの電気的結合は、励起状態の染料と伝導帯との間の電子の移動を容易にするために必要とされる。適当な結合基としては、カルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びαケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基を挙げることができる。光電池が作動されているときには、染料によって光注入された電子は外部回路中に電流を生成する。

本発明によれば、

1つ以上の好ましくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層が付与されたガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であって、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層

を含む光電池が提供される。

更に本発明によれば、

i) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、プレートがこれら電極間に中空部(receptacle)を規定するように配置されており、中空部内には電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が更に電解液被覆二酸化チタン膜を有している電極と、

ii) 該電池によって生成された電流の通行を可能とする手段

とを備えている光電池であって、前記膜の電解液接触表面が、二価及び三価金属及びホウ素から選択される少なくとも1種のイオンでドーピングされているという改良がなされている光電池が提供される。

本発明の目的において、ドーパントは二酸化チタンの表面、即ち二酸化チタン/電解液の界面またはその極めて近傍に閉じ込められることが不可欠である。これを行なう好ましい方法は、一連の二酸化チタン層を次々と上に重ねて与え、最後の3つの層までがドーパントを含むようにすることである。最後の4つの層がドーパントを含むのも好ま

しい。光増感剤は二酸化チタンの表面に塗布するのが好ましい。光増感剤は、ルテニウム、オスミウム、鉄遷移金属錯体、またはこれらの組合せから選択されるのがより好ましい。

電解液はレドックス系(電荷移動リレー)を含むのが好ましい。好ましいこのような系としては、ヨウ素/ヨウ素溶液、臭素/臭素溶液、ヒドロキノン溶液、または未結合電子を運搬する遷移金属錯体溶液を挙げることができる。電解液中に存在する電荷移動リレーは電荷を一方の電極から他方の電極へと運搬する。電荷移動リレーは純粋な仲介物質として作用し、電池の作動の間に化学的変化を受けない。本発明の光電池における電解質は、二酸化チタンに塗布された染料が不溶性を示すような有機媒質中に溶解しているのが好ましい。これは、電池が長期安定性を有するという利点を与える。

電解液に好ましい有機溶剤としては、限定的ではないが、水、アルコール及びその混合物、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及びメチルピロリドンのような非揮発性溶剤、非揮発性溶剤と例えばアセトニトリル、エチルアセテートまたはテトラヒドロフランのような粘性低下剤との混合物を挙げることができる。別の溶剤としてはジメチルスルホキシ

ド、最後の層のみがドーパントを含むのはより好ましい。

光増感用染料は、ドーピングしたTiO₂層に塗布するのが好ましい。このような光増感剤は、ルテニウム、オスミウムもしくは鉄錯体、または1つの超分子錯体中の2つもしくは3つの遷移金属の組合せであるのが好ましい。

好ましくは本発明の光電池は、

遷移金属錯体光増感剤で被覆された、好ましくは厚さ0.1~50ミクロンを有する二酸化チタン膜が堆積された導電性の第1プレートと、

TiO₂コーティングをもたず且つ薄い電解液層によって第1プレートから分離されている伝導性の第2プレートとを含み、少なくとも一方のプレートの可視光(好ましくは太陽光)透過率が60%以上である。

第2プレート(“対極”としても公知である)は薄い電極触媒層(好ましくは厚さ10ミクロン以下)で被覆することもできる。電極触媒の役割は、対極から電解液への電子の移動を容易にすることである。対極になし得る別の変更は、最初に電解液及び第1プレートを通過してその上に到達した光を反射するようにすることである。

Dまたはジクロロエタンを挙げることができる。混和性であるならば、上記溶剤の任意の混合物を使用することもできる。

二酸化チタン膜は1より大きい粗度を有するのが好ましい。但し粗度とは、真の表面積対見掛けの表面積の比と定義される。粗度は10~1,000であるのがより好ましく、50~200であるのが最も好ましい。二酸化チタン層は、2つの方法の一方を使用して伝導層の表面上に構築するのが好ましい。1つは、“Stalder and Augustynski, J. Electrochem. Soc., 1979, 126:2007”及び実施例35に記載の“ゾル-ゲル法”であり、もう1つは、実施例35及び37に記載の“コロイド法”である。

本発明の電池の透明プレートに使用するガラスまたはポリマープレートは、プレートが好ましくは60~99%、より好ましくは85~95%の可視光透過率を有するように光透過導電層がその上に堆積された任意の透明ガラスまたはポリマーである。透明伝導層は、10Ω/cm²以下、好ましくは1~10Ω/cm²の表面抵抗を有するのが好ましい。本発明の光電池に使用する透明伝導層は約0.8μ

子%のフッ素をドーピングした二酸化スズでできているのが好ましい。この層を、低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積する。このタイプの伝導性ガラスは、Asahi Glass Company, Ltd. 東京、日本からTCOガラスの商品名で入手することができる。透明伝導層は、ガラス基板上に堆積した、酸化スズを5%以下の量でドーピングした酸化インジウムで製造することもできる。これは、BalzersからITOガラスの商品名で入手することができる。

本発明の光電池は、既存の電池と比較して以下の利点を有する。

1. 通常の太陽電池に匹敵し得る充填係数(fill factor)を維持しつつ、通常の電池よりも高い開回路電圧を有する。但し充填係数とは、光エネルギー変換に最適な電池電圧における電気出力を開回路電圧と短絡電流の積で除算したものと定義される。高い開回路電圧は、より小さい開回路電圧を有する通常の光電池よりも低い抵抗値で電池を作動することができるので、実用化において極めて重要である。

2. 半導体が光吸収及びキャリア輸送の機能を同時に果たすp-n接合固相太陽電池とは対照的に、本発明の光電

下するのに対して、本発明の電池はかかる条件下で高い効率を維持する。

4. 適当な染料を選択することにより、電池を太陽エネルギー変換に関して最適化することができる。本発明の光電池は光吸収の最適しい波長を820nmに有しており、これに対応するエネルギーは1.5eVである。かかる電池は、シリコンをベースとする電池よりも高い太陽光変換効率を達成し得る。

5. 本発明の光電池は、既に公知の系よりも効率的に散乱光を電気に変換することができる。

6. 好ましい本発明の光電池の更なる利点は、前面、背面または両面から照射し得ることである。光を対極及び電解液を通してTIO₂層に付着させた染料に到達させるか、またはTIO₂層を通して付着染料に到達させることにより照射することができる。染料被覆電極及び対極の両方が透明であるならば、全ての方向からの光を収集することができる。このようにして、直射日光に加えて散乱反射光を収集することができる。このことで太陽電池の総合効率は向上する。

7. 本発明の光電池の更なる利点は、染料を負荷したT

池はこれらの機能を分離している。光は、二酸化チタン膜の表面に付着されている極めて薄い染料層によって吸収され、一方で、電荷キャリア輸送は二酸化チタン膜によって行われる。結果的に、本発明の光電池は多数キャリアデバイスとして動作する。これは、結晶粒界または他のタイプの結晶不規則性またはTIO₂膜内の不純物及び不規則性のような欠陥が、少数キャリアが電池動作に関与するケースのように電池の効率を下げることはないという利点を有する。通常の太陽電池は少数電荷キャリアで動作し、これは、かかる電池を高度に純粋で且つ規則性である材料から製造する必要があることを意味し、従ってコストがかかる。本発明は安価な太陽電池の開発を可能とする。本発明の電池に使用する全ての材料は増感剤を除いては安価である。しかしながら増感剤は、典型的には0.3mmol/m²ほどの少量でしか使用されず、そのコストは他の成分、例えばガラスプレートに対しては無視し得るほどである。

3. 本発明の電池は多数キャリアデバイスとして動作するということの更なる結果として、電池電圧が入射光の強度に左右される程度は通常の太陽電池よりも小さい。従って、通常の電池の効率が散乱光下または曇天下で急速に低

10₂層の特殊表面構造及び電気特性によって、対極を作用電極の上に直接置けることである。即ち、短絡の形成を避ける目的で2つの電極を離して維持するためにポリマー膜のようなスペーサーを使用する必要がない。染料被覆TIO₂層の誘電性によって、対極と直接接触したとしても、2つの電極の短絡による急増電流がない。これは、デバイスの構造を単純化してそのコストを下げるが故に、電池の実用化に重要な利点である。

ゾル-ゲル法においては、最後の3つ、最後の2つまたは一番上のみの二酸化チタン層を二価または三価金属を用いて15重量%以下の量でドーピングするのが好ましい。しかしながら、純粋なドーパントを極めて薄い最上の酸化チタン層の形態で堆積するのが有利となり得る。後者のケースでは遮断層が形成され、これで、半導体-電解液接合部における電流漏れは防止される。全てのTIO₂層は実施例34に記載のゾル-ゲル法によって形成される。堆積するTIO₂層の数は10~11であるのが好ましい。TIO₂膜の全厚は5~50ミクロンであるのが好ましい(より好ましくは10~20ミクロンである)。

光増感層は、後述する本発明の染料をTIO₂層に塗布

特表平5-504023 (5)

することにより生成することができる。

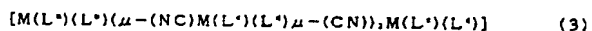
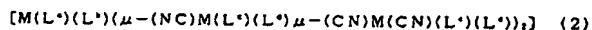
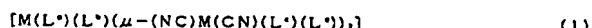
即ち、一連の新種の染料は、有効な光増感剤として作用するように開発されている。

更に本発明によって、配位子が二座、三座または全座 (o-bridged) ポリビリジル化合物である、未置換のまたは置換された遷移金属 (好ましくはルテニウム、オスミウムまたは鉄) 錯体からなる光増感染料が提供される。かかるビリジル化合物の1種以上は1つ以上のシアノ基を含むのが好ましい。

更に本発明によれば、少なくとも1つの配位子が単核シアノ含有ビリジル化合物を含む、遷移金属 (好ましくはルテニウム、オスミウムまたは鉄) 錯体からなる光増感染料が提供される。

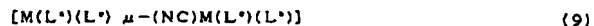
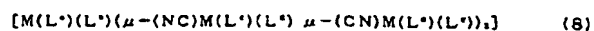
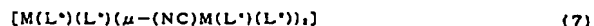
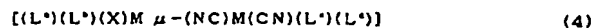
本発明の光増感染料においては1錯体当たり3つのルテニウム原子及び6つの供与原子があるのが好ましい。

本発明によれば、下記の式(1)～(10)の化合物が提供される：



トリフェニレン、ジアザ-ヒドロキシーカルボキシトリフェニレン (例えば 1,12-ジアザトリフェニレンまたは 1,12-ジアザ(6-ヒドロキシー-7-カルボキシ)トリフェニレン)；カルボキシビリジン (例えば 2-カルボキシアリジン)；フェニルビリジン；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン；(ビリジリアゾ)レゾルシノール (例えば 4-(2-ビリジル(アゾ)レゾルシノール)；ビス(2-ビリジル)C₁₋₁₀-アルカン；N,N,N',N'-テトラC₁₋₁₀-アルキルエチレンジアミン；及びジ-C₁₋₁₀-アルキルグリオキシム；2,2'-ビイミダゾール；2,2'-ビベンズイミダゾール；2,2'-(2'-ビリジル)-N-メチルベンズイミダゾール；2,2'-(2'-ビリジル)ベンゾチアゾール；2,2'-(2'-ビリジルメチル)ベンズイミダゾールから選択され、

L*は、(未置換の、または未置換のもしくはCOOHで置換されたフェニル基によって置換された)テルビリジル (例えば 2,2',6',2"-テルビリジン)及びジカルボキシ-ビリジン (好ましくは 2,6-ジカルボキシ-ビリジン)；2,6-ビス(ベンズイミダゾール-2'-イル)ビリジン；2,6-ビス(N-メチルベンズイミダゾール-2'-イル)ビリ



〔式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、μ-(CN)またはμ-(NC)は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており、

L*、L*、L*及びL*の各々は独立に、未置換のまたは1つまたは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビビリジン；C₁₋₁₀-アルキル、C₁₋₁₀-アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビビリジン；未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基で置換された2,2'-ビキノリン；未置換の、或いは1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つのオキシム基で置換されたフェナントロリン；4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンジスルホン酸；ジアザ

ジン；2,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イル)ビリジンから選択され、

各Xは独立に、ハロゲン化物、H₂O、CN⁻、NCS⁻、アミン (第一級または好ましくは第二級アルキルアミン) 及び/またはビリジンである)。

L*及びL*の一方は、上述のごとき選択される結合基、好ましくは-COOH及び/またはOH及び/または=N-OH及び/または-CO-NH₂基を有するのが好ましい。

テルビリジンは、置換されている場合には、1つ以上のビリジン基においてC₁₋₁₀-アルキル (好ましくはメチル) 及び/またはC₁₋₁₀-アルコキシ (好ましくはメトキシ) 及び/またはカルボキシによって置換されているのが好ましく、例えば 2,2',6',2"-テルビリジンが好ましい。

L*～L*におけるフェナントロリンは、5-カルボキシ-6-ヒドロキシ-1,10-フェナントロリン及び5,6-ジオキシム-1,10-フェナントロリンから選択されるのが好ましい。

L*～L*におけるジアザヒドロキシーカルボキシトリフェニレンは 1,12-ジアザ-6-ヒドロキシー-7-カルボ

特表平5-504023 (6)

キシトリフェニレンであるのが好ましい。

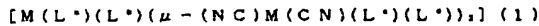
L'~L'におけるC...アルキル-2,2'-ビピリジンは4-C...アルキル-2,2'-ビピリジであるのが好ましい。

L'~L'におけるカルボキシピリジンは2-カルボキシピリジンであるのが好ましい。

L'~L'における(ピリジルアゾ)レゾルシノールは4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノールであるのが好ましい。

本発明の新組の光増感染料は光電池に使用することができる。

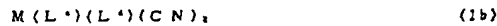
式(1):



の化合物は、1モルの式(1a):



の化合物を、2モルの式(1b):



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

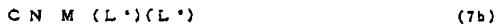
式(2)の化合物は、1モルの式(1)の化合物を2モルより僅かに過剰量の式(2a):

を1モルより過剰の量の配位子形成化合物L'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(7)の化合物は、1モルの式(7a):



の化合物を2モルの式(7b):



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(8)の化合物は、式(8a):

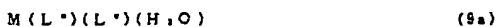


の化合物を2モルの式(8b):



の化合物と反応させることにより製造することができる。

式(9)の化合物は、式(9a):

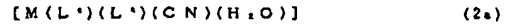


の化合物を1モルの式(9b):



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(10)の化合物は、1モルの式(10c):



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(3)の化合物は、上述の式(1a)の化合物を1モルの式(3a):



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(4)の化合物は、1モルの式(4a):



の化合物を1モルの式(4b):



の化合物と反応させることにより製造することができる。

式(5)の化合物は、1モルの式(5a):



の化合物を1モルのL'及び1モルの配位子形成化合物L'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(6)の化合物は、1モルの式(6a):



の化合物を1モルの配位子形成化合物L'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

更に本発明によって、光電池系に使用するための、ガラス支持体上の透明なTiO₂層からなる電極が提供される。

かかる透明層は、TiO₂コロイド溶液をガラス支持体上に分散させることにより製造するのが好ましい。かかる溶液は、Ti(OCH(CH₃))₄を加水分解することにより調製するのが好ましい。

"透明"なる用語は、入射光の70%、より好ましくは80%がガラスを透過することを意味する。

以下、実施例によって本発明を更に説明する。

実施例1

配位子2,2'-ビピリジン、4,4'-COOH-2,2'-ビピリジン及びRuCl₂・3H₂OはAlfa and Pluka製の市販サンプルである。他の全ての材料は試薬グレードのものであり、更に精製せずに使用した。シス-ジクロロビス(4,4'-COOH-2,2'-ビピリジン)Ru(II)は公知である。

a) シス-ジシアノビス(2,2'-ビピリジン)Ru(II)

の合成(前述の式(5)の化合物に関連)

800mg(1.45mmol)のシス-ジクロロビス(2,2'-ビピリジン)を80mlのDMF中に暗所で窒素下に溶解した。これとは別に水に溶解しておいた190mg(2.91mmol)のKCNをこの溶液に加えた。溶液を還流下に3時間加熱した。反応の間、暗紫色の溶液は橙赤色に変化した。この反応の進行はUV/可視分光光度計によってモニターした。溶液を微細ガラスフリットで濾過し、伊液を減圧下に蒸発乾固した。未反応の出発物を除去するため、残留物を20mlの水に溶解し、濾過した。伊液を再び蒸発乾固した。得られた残留物を15mlのエタノール中に溶解し、微細ガラスフリットで濾過して、生成物KClを定量的に除去した。伊液に150mlのジエチルエーテルを加えた。濁った溶液を冷蔵庫に2時間入れ、その後、ガラスフリットで濾過することにより沈澱物を回収した。沈澱物を毎回新たな5mlの2:1エタノールジエチルエーテル混合物で3回洗浄し、次いで無水ジエチルエーテルで洗浄し、真空下に乾燥した。収量0.62g、収率90%。この錯体の純度は元素分析及び蛍光挙動によって調査することができる。

溶液を冷蔵庫に10時間入れ、その後、ガラスフリットで濾過することにより沈澱物を回収した。沈澱物を、まず2:5アセトンジメチルエーテル混合物、次いで無水ジエチルエーテルで洗浄し、真空下に乾燥した。収量450mg(69%)。

実施例2(前述の式(1)の化合物に関連)

0.86mmolの $Ru(L)_2(CN)_2$ を使用して実施例1cを繰り返す。表1の実施例2に記載の化合物を製造した。

実施例3~8

実施例1に従う方法によって、適当な反応物質から下記の表1に記載の化合物を製造することができる。

b) シス-ジシアノビス(4,4'-COOH-2,2'-

ビピリジン) $Ru(II)$ の合成(前述の式(5)の化合物に関連)

この錯体は、単離ステップ及び精製ステップを除いては上述のものと同様の方法によって製造した。反応物質シス-[$Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)_2Cl_2$]及びKCNを1:2の比で4時間還流させた後、溶液を冷やし、微細ガラスフリットで濾過した。伊液を減圧下に蒸発乾固した。得られた残留物をpH6~7の水に溶解し、所望の錯体を、その等電点がpH2.6の中性塩として単離した。

c) $Ru(II)$ のシアノ配位トリマー $[RuL_2(CN)_3]$ の合成(前述の式(1)の化合物に関連)

下記の表1に示す錯体は以下のように製造することができる。307mg(0.43mmol)の RuL_2Cl_2 を30mlのアルカリ性DMF中に暗所で窒素下に溶解した。この溶液に400mg(0.86mmol)の $RuL'_2(CN)_2$ を加えた。溶液を還流下に6時間加熱し、室温に冷やした。溶液を微細ガラスフリットで濾過し、伊液を蒸発乾固した。得られた残留物をpH6~7の水に溶解した。この溶液のpHは3.2に下がり、密な沈澱物が形成された。

表1

錯体	L	L'
1 $[Ru(L_2(CN)_2Ru(L')_2)_2]$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	2,2'-bpy
2 $[Ru(L_2(CN)_2Ru(L)_2)_2]$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	
3 $[Ru(L_2(CN)_2Ru(L')_2)_2]$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	4,4'-(Me) ₂ -bpy
4 $[Ru(L_2(CN)_2Ru(L')_2)_2]$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	4,4'-(ph) ₂ -bpy
5 $[Ru(L_2(CN)_2Os(L')_2)_2]$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	2,2'-bpy
6 $RuL_2(CN)_2$	4,4'-(COOH) ₂ bpy	
7 $RuL_2(CN)_2$	2,2'-bpy	
8 $RuL_2(CN)_2$	4,4'-(Me) ₂ bpy	

但し、"bpy"=2,2'-ビピリジル

"Me"=メチル

"ph"=フェニル

実施例9~33

実施例1と類似の方法によって、適当な反応物質から表2に記載の錯体を製造することができる。

表2中、bpyは2,2'-ビピリジルであり、biqは2,2'-ビキノリンであり、phenは1,10-フェナントロリンである。

実施例 19 においては 2-フェニルピリジンを使用し、

実施例 22 においては直鎖状及び分枝状アルキル基を使用し、

実施例 26 においては N,N-テトラメチル及び C,C-テトラメチルエチレンジアミンを使用し、

実施例 27 においては 2,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチレンを使用し、

実施例 28、30 及び 31 においては 1,10-オルトフェナントロレンを使用し、

実施例 31 においては 4-(2-ピリジル)アゾレゾルシノールを使用した。

錯体	L	L'
25 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	1,2-ビス(2-ピリジル)エタン
26 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	(Me) ₄ -エチレンジアミン
27 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ビナフチル
28 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	3,8-(COOH) ₂ -1,2-(OH) ₂ phen
29 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ジメチルグリオキシム
30 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,7-(OH) ₂ -1,10-phen
31 [Ru(L,L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	2-アゾピリジルゾルシノール
32 [Ru(L,L')]	4,4'-(Fexニル) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy
33 [Ru(L,L')]	4,4'-(Fexニル) ₂ -2,2'-bpy	4,7-(OH) ₂ -1,10-phen

表 2

1つ以上の4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン配位子を有するRu錯体のリスト

錯体	L	L'
9 [Ru(L ₂)]	4,4',5,5'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
10 [Ru(L ₂)]	3,8-(COOH) ₂ -4,7-(OH) ₂ phen	-
11 [Ru(L ₂)]	8,8'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
12 [Ru(L ₂)] [Ru ^{II} , Ru ^{III}]	4,4'-(OMe) ₂ -2,2'-bpy	-
13 [Ru(L ₂ (H ₂ O))]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-biq	-
14 [Ru(L ₂ Cl ₂)]	4,4',5,5'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
15 [Ru(L ₂ CN) ₂]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
16 [Ru(L ₂ L') (H ₂ O)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4-(COOH)ピリジン
17 [Ru(L ₂ L') (H ₂ O)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	3,5-(COOH) ₂ ピリジン
18 [Ru(L ₂ L') (H ₂ O)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ピリジン
19 [Ru(L ₂ L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	フェニルピリジン
20 [Ru(L ₂ L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-biq
21 [Ru(L ₂ L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(Fexニル) ₂ -2,2'-bpy
22 [Ru(L ₂ L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	C ₁₂ H ₁₇ -2,2'-bpy
23 [Ru(L ₂ L')]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(Me) ₂ -2,2'-bpy
24 [Ru(L ₂ L')]	2,2'-bpy	1,10-フェナントロリン-5,8-ジオキシム

実施例 1 / 33 の錯体は光増感染料として有効であることが判り、本発明の光電池にそのまま使用することができ

実施例 34

好ましい光電池を図 1 を参照して示す。

導電性ガラスに支持されているアルミニウムドープ二酸化チタン膜の増感に基づく光電デバイスを以下のように製造した。

新たに留出させた 21 mmol の TiCl₄ を 10 ml の無水エタノール中に溶解することにより、有機二酸化チタン前駆体のストック溶液を調製した。エタノール溶液中の TiCl₄ は自発的にチタンアルコキシドを与え、これを加水分解して TiO₂ を得た。次いでストック溶液を更なる無水エタノールで希釈して、チタン含有量がそれぞれ 25 mg/ml (溶液 A) 及び 50 mg/ml (溶液 B) の 2 種類の溶液を得た。アルミニウム含有量が 1.25 mg/ml になるまで AlCl₃ を加えることにより、溶液 B から第 3 の溶液 (溶液 C) を調製した。Asahi Inc. 日本提供の表面積 10 cm²、可視光透過率 85% 以上及び表

面抵抗 $10 \Omega/\text{cm}^2$ 以下の伝導性ガラスシートを堆積 TiO_2 層の支持体として使用した。ガラスは、使用前にアルコールで洗浄した。溶液 A の小滴を伝導性ガラスの表面に広げて薄いコーティングをつくった。次いで層を、湿度を平衡飽和水蒸気圧の 48% に維持した特別チャンバ内で 28°C で 30 分間加水分解した。次いで、 450°C に維持した管状オープン内の空气中で電極を加熱したが、これは、オープンの入口で 5 分間予熱してから中で 15 分間加熱した。同様にして更に 3 つの層を作製した。次いで、溶液 B を使用して 5 つのより厚い層を堆積した。第 1 の層と同じ工程を使用した。最後に溶液 C を使用して、アルミニウムドーパントを含む最後の 2 つの層を堆積した。管状オープン内での最後の層の加熱は 15 分間から 30 分間に延長した。二酸化チタン膜の全厚は $10 \sim 20$ ミクロンである。

染料を堆積する前に、フィルムを 99.997% の高純度精製アルゴン中で焼結処理した。適当な継目を有する石英管からなる水平管状オープンを使用した。 TiO_2 膜を有するガラスシートを挿入した後、管を 2 回排気し、アルゴンでパージした。次いでガラスシートを、流量 2.5 リットル/時間のアルゴン流下で温度勾配を $500^\circ\text{C}/\text{時間}$ と

して 550°C でまで加熱し、この温度に 35 分間維持した。この処理によって、表面粗度が $80 \sim 200$ の鋭鋭石膜が生成された。

連続アルゴン流下に冷却した後、ガラスシートを直ちに発色団のアルコール溶液に移した。使用した発色団はトリマールテニウム錯体：



〔式中、 L は 2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸であり、 L' は 2,2'-ビピリジルである〕

であり、無水エタノール中のその濃度は $5 \times 10^{-4} \text{M}$ である。電極表面にヒドロキシル基が存在すると染料の取込みを妨げるが故に TiO_2 表面のヒドロキシル化を防ぐため、染料吸着前に膜を周囲の空氣に長時間暴露するのは避けた。発色団をエタノール溶液から 30 分間吸着させ、次いで、ガラスシートを取り出し、無水エタノールで簡単に洗浄した。シート上の TiO_2 層は、発色団コーティングのために深紅色となった。

0.5M LiI 及び $3 \times 10^{-3} \text{M}$ ヨウ素のエタノール溶液を含む通常の三種電気化学セルを使用し、このような膜を用いて得られる光電流 (photocurrent) 作用スペクトル

を、太陽光放射の AM 1 スペクトル分布と一緒に添付の図面に示す。入射単色光子から電流への交換効率 (IPCE) を励起波長の関数としてプロットした。これは、式：

$$(1) \text{IPCE}(\%) = \frac{[(1.24 \times 10^{-3}) \times \text{光電流密度} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)]}{[\text{波長} (\text{nm}) \times \text{光子束} (\text{W}/\text{m}^2)]}$$

から導出した。光電流作用スペクトルと太陽放射の重なりから、太陽光から電気への変換の総合効率 η は、式：

$$(2) \eta = 12 \times \text{OCV} \times \text{FF}(\%)$$

〔式中、OCV は開回路電圧であり、FF は光電池の充填係数である〕

で計算される。

式 2 の実験的検証のため、透明な伝導性二酸化スズ層 (6) とホトアノード (photoanode) としてのガラス基板 (7) とからなる伝導性ガラス (作用電極) に支持された、染料 (4) を負荷した TiO_2 (5) 膜を使用した。添付の図面に示した光電池を構築した。この電池はサンドイッチ様の構造を有しており、作用電極 (4-7) は、厚さ約 20 ミクロンを有する薄い電解液層 (13) によって対極 (1, 2) から分離されている。使用した電解液は 0.5M LiI 及び $3 \times 10^{-3} \text{M}$ ヨウ素のエタノール溶液であった。電解液 (3) は、

電池の側部に取り付けられた小さな円筒形の溜め (図示なし) 内に入れられており、そこから毛管作用によって電極間のスペースに引き込まれる。対極は、やはり Ag/AgCl 伝導性ガラスでできているガラス基板 (1) 上に堆積されている伝導性二酸化スズ層 (2) からなり、作用電極の上に直接置かれている。ヘキサクロロプラチネート水溶液で電気めっきすることにより、透明なプラチナ単分子層を対極 (1, 2) の伝導性ガラス上に堆積した。プラチナの役割は、対極におけるヨウ素の電気化学還元を増強することである。対極が透明であるのは、前方及び後方の両方向から光を集めるため、光電用途に有利である。AM 1 太陽照射をシミュレートするための適当なフィルターを備えた高圧キセノンランプを用いて実験を実施した。光の強度は $50 \sim 600 \text{Watt}/\text{m}^2$ の範囲で変えることができ、開回路電圧はかかる 2 つの電圧においてそれぞれ 660 及び 800mV であった。電池の最大電気出力を、開回路電圧と短絡電流の積で除算したものと定義される充填係数は $0.7 \sim 0.75$ であった。単結晶シリコン電池は $600 \text{W}/\text{m}^2$ の入射光強度においては 550mV の開回路電圧を与えたが、 $50 \text{W}/\text{m}^2$ においては 300mV 以下にまで低下した。

これは明らかに、本発明の電池がシリコン太陽電池よりも高い開回路電圧を有し、しかも開回路電圧がシリコン電池よりも光の強度に依存しないことを示している。このことは、このような電池を非直射日光または 天条件下で使用するのにかなり有利である。シリコン電池の充填係数は本実施例のそれと同じ程度である。本実施例の電池の太陽光から電気への全変換効率は、式2の推定量と一致して5～6%である。

実施例35

伝導性ガラス支持体上に堆積して焼結すると高度に多孔質の干渉性半導体膜を与える二酸化チタンコロイド粒子から透明な TiO_2 を得た。この膜は透明であって、実施例34の TiO_2 層膜の代わりに使用し得る。

チタンイソプロポキシドを以下のように加水分解することにより、約10nmの酸化チタンコロイド粒子を調製した：

125mlのチタンイソプロポキシドを、750mlの水中に0.1M硝酸を含む溶液に攪拌しながら加えた。かかる条件下で非晶質二酸化チタンの沈澱物が形成された。

なった。焼結の間に著しい粒子の成長が生じたことは明らかである。

増感剤 RuL_2 （ここで L は2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸である）再生電池と一緒に、透明な TiO_2 膜の可視光からの電気生成について試験した。結果は、シミュレート日光（強度約 $30W/m^2$ ）下の光電流を電池電圧の関数としてプロットして表わすことができる。かかる条件下での開回路電圧は0.52Vであり、短絡電流は $0.381mA/cm^2$ であった。充填係数は0.75であって、効率5%を与えた。同じ条件下で市販のシリコン光電池は短絡電流1mA、開回路電圧0.4V及び変換効率10%を与え、変換効率のみが、二酸化チタン膜を用いて得られるよりも2倍高いファクタであった。

実施例36

寸法 $2 \times 9.6cm^2$ を有する伝導性ガラスシート(ASAHI)（表面抵抗約 $10\Omega/cm^2$ ）を、実施例35の方法に従ってコロイド状二酸化チタン膜で被覆した。全部で7つの TiO_2 コロイド層をスピニングによって順次堆積したが、その都度膜を500℃で30分間焼した。

これを激しく攪拌しながら約8時間で80℃にまで加熱すると、沈澱物のペプチゼーションが起こり、鋭鋭石の透明コロイド溶液が形成された。二酸化チタン粒子の鋭鋭石構造はレーマン分光法によって立証された。溶剤を室温で真空下に、コロイド粒子を含む粘性液体が得られるまで蒸発させることにより、ゾルを濃縮した。この時点で、基板に塗布したときの膜のひび割れを少なくするため、非イオン性界面活性剤TRITON X-100(TiO_2 の40重量%)を加えた。

二酸化チタン膜は、濃縮ゾルを伝導性ガラス基板上にスピニング(spin coating)することにより形成した。増感剤の単層を堆積した後に優れた可視光吸収効率を与えるのに十分な表面積の半導体膜を得るためには、通常は6～10の層を塗布すれば十分である。

低分解能電子顕微鏡調査により、一番下の層がガラス支持体であり、次が厚さ0.5ミクロンのフッ素ドープ SnO_2 であり、最後が厚さ2.7ミクロンの二酸化チタン層である3層構造の存在が確認された。高分解能電子顕微鏡調査からは、 TiO_2 膜は、平均粒径約16nmを有する相互に連絡した粒子の3次元網構造からなることが明らかと

膜のひび割れを防ぐために、30%(w/w)のTRITON X 405界面活性剤を加えた。

二酸化チタン膜の最終的な厚さは、光学干渉パターンから判定したところ5ミクロンであった。 TiO_2 堆積後の伝導性ガラスシートは透明のままであり、可視光及び近赤外光に対して透過性であったことに留意することは重要である。通常の分光光度計に記録された透過スペクトルは、400～900nmの波長域にある可視光の60%以上のフラクションが膜を透過したことを示した。電極のUV/可視光吸収スペクトルを得ることもできる。伝導性ガラス及び厚さ5nmの TiO_2 層による光の吸収及び散乱のため、可視光に平坦特性(flat feature)が認められた。400nm以下の吸収の急増部分は、 TiO_2 のバンドギャップ吸収に起因するものである。

染料で被覆する直前に、膜を500℃で1時間火仕上げ(fire)した。 TiO_2 を染料で被覆するのは、トリマールテニウム錯体 RuL_2 （ $CNRuL_2 \cdot CN$ ）（ここで L は2,2'-ビピリジル-4,4'-カルボキシレートであり、 L' は2,2'-ビピリジルである）を含むエタノール溶液中にガラスシートを16時間浸漬することにより行なった。被

覆後、ガラスシートは強い深紅色に変色した。通常のUV/可視分光光度計で測定した光吸収スペクトルは、500 nm近傍で値2を超える吸収を示し、これは、この波長域において99%以上の光子が、二酸化チタン膜上に堆積された染料によって吸収されたことを示している。染料の濃度が高いので多孔質膜は400~750 nmの極めて広いスペクトル範囲で光子を収集し得たことに留意することが重要である。

染料堆積後、ガラスシートを、各々が寸法約9 cm²を有する2つの部分に切断した。これらのシートは、その組立ては後述するモジュールにおいて作用電極(ホトアノード)として作用する。

透明な対極は、作用電極と同じタイアのASAHI伝導性ガラスで製造した。対極はTiO₂で被覆しなかった。その代わりに、10個のアラチナ単層の等価物を伝導性ガラス上に電気化学的に堆積した。対極の透明性はアラチナの堆積によって影響されず、可視光及び近赤外光におけるその透過率は60%以上を維持した。アラチナは電極触媒として作用し、対極における電子移動仲介物質、即ち三ヨウ化物の還元速度を増大する。ガラスシートの縁部近くの

は約3 W/m²であった。かかる条件下でモジュールの短絡光電流は0.76 mAであり、電池の充填係数は0.73であり、昼光から電力への変換効率は11%であった。比較すると、同じ条件下で寸法1 cm²の市販シリコン電池は、短絡光電流0.17 mA、開回路電圧0.21 V、充填係数0.5、及び全変換効率6%を示した。上記結果を比較すると、散乱昼光下でのTiO₂電池の性能は通常のシリコンデバイスよりも優れていることが明らかに判る。翌日の早朝に直射日光下で最終試験を実施した。約600 W/m²の太陽強度において出力電流は60 mAであり、開回路電位は1.5 Vであった。電池の充填係数は伝導性ガラス中の抵抗値のために0.6に低下し、総合効率は5.6%となった。

実施例37

好ましい光電池を図1を参照して示す。

透明なTiO₂膜の増感に基づく光電素子は、伝導性ガラス支持体上に堆積し焼結すると高度に多孔質の干渉性半導体膜を与える二酸化チタンコロイド粒子から製造した。

チタンイソプロポキシドを以下のように加水分解するこ

対極の表面内に、深さ約1 mm、幅約1.5 mm及び長さ約20 mmの2つのくぼみを設けた。これらは電解液溜めとして作用する。

対極は、サンドイッチ様構造を与えるように作用電極の直ぐ上に置いた。溜めに電解液を充填した後、電池をエポキシ樹脂で封止した。2つの電極間のスペースは毛管作用により電解液によって自発的に潤滑化した。電解液は、エタノール中に0.5 Mテトラプロピルアンモニウムヨージド及び0.02 Mヨウ素を含む溶液であった。

このようにして、各々が表面積約9 cm²を有する2つの電池を製造した。次いでこれらを、一方の電池のホトアノードを第2の電池のカソードに電気的に接続することにより直列に接続した。このようにして、全表面積18 cm²を有するモジュールを製造した。

このモジュールの性能は、波長520 nm及び強度0.38 W/m²の単色光を基準にして示すことができる。0.115 mAの短絡光電流は、入射単色光子から電流への変換効率74%に対応した。充填係数は0.74であり、単色電力変換効率は520 nmにおいて12%であった。

自然光条件下で結果を出すこともできる。全入射光強度

とにより、約8 nmの二酸化チタンコロイド粒子を調製した。

125 mlのチタンイソプロポキシドを、750 mlの水に0.1 M 硝酸を含む溶液に攪拌しながら加えた。かかる条件下で非晶質二酸化チタンの沈澱物が形成された。これを激しく攪拌しながら約8時間で80℃にまで加熱すると、沈澱物のペプチゼーションが起こり、鋭鏡石の透明コロイド溶液が形成された。加水分解によって形成されたプロパノールは加熱の間に蒸発した。次いでコロイド溶液をチタン金属またはテフロン製の圧力容器内で140~250℃で、好ましくは200℃で2~20時間、好ましくは16時間オートクレープ処理した。幾分か沈澱物を含む得られたゾルを攪拌または振盪して沈澱物を再懸濁させた。得られたゾルから再懸濁しなかった沈澱物を除き、溶剤を室温で真空下に、コロイド粒子を含む粘性液体が得られるまで蒸発することにより、ゾルを濃縮した。この時点の典型的な濃度は200 g/リットルである。この時点で、ひび割れせずに堆積する層の厚さを増大するために例えばUnion Carbide Carbowax 20MまたはTriton X-405のようなポリエチレンオキシド

ポリマーを加えることができる。ポリマーは、 TiO_2 の30～50、好ましくは40重量%の量で加える。

増感用電極はコロイド溶液から以下のように形成した：

適当な基板、例えばAsahi Corp.製の伝導性酸化スズ被覆ガラス(チタン金属または任意の平坦な伝導性表面)の例えば $3 \times 6 \text{ cm}$ の断片を伝導性表面を上向きにして置き、適当なスペース、例えば厚さ50～100ミクロン、好ましくは80ミクロンのアラスクッチテープを各縁に沿って取り付け付けた。適量のゾル、例えば上記基板に対しては200g/リットルの TiO_2 及び40% Carbowax 20Mを含む150 μl のゾルを基板の一方の端部に沿ってピペットで添加した。ゾルを、その端部がスペースに取っている縁が平らなガラス片を用いて引きのばすことにより基板上に広げた。即ち、スペース、ゾルの粘度及びゾルの濃度によって堆積される TiO_2 の量が制御される。このように広げた膜を真空中で、目視で乾燥していると思われるまで乾燥し、好ましくは更に20分間乾燥した。乾燥後、電極を400～500℃、好ましくは450℃で20分間火仕上げした。170℃以下でオートクレープ処理したゾルの場合には、40ミクロンより

が、 RuL_2NCS_2 または $\text{RuL}_2\text{L}'\text{H}_2\text{O}$ 〔ここで L' は2,6-ビス(N-メチルベンズイミダゾール-2'-イル)ピリジンである〕のエタノール溶液も同等に好ましい。増感剤に従って、電極が完全呈色するには4～24時間が必要である。完全呈色は、目視によってまたは種々の時点の染料の可視光透過スペクトルをとることにより測定することができる。

染料溶液から取り出した後、以下のように電極から光電池を製造した。

透明な対極は作用電極と同じタイプのASAHI伝導性ガラスで製造した。対極は TiO_2 で被覆しなかった。その代わりに、10個のプラチナ単層の等価物を伝導性ガラス上に電気化学的に堆積した。対極の透明性はプラチナの堆積によって影響されず、可視光及び近赤外光におけるその透過率は60%以上を維持した。プラチナは電極触媒として作用し、対極における電子移動仲介物質、即ち三ヨウ化物の還元速度を増大する。或いは、上述のごとくPtで被覆した場合によっては多孔質の薄いチタンシートを対極として使用することもできる。多孔質シートの場合には、アラスチック、ガラスまたは金属のような不透過性材料の

小さいスペースを使用せねばならず、厚さ8～10ミクロンの TiO_2 膜を得るためには上記工程を2回繰り返さねばならない。

上記方法により、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ までの電極を製造した。更に、スピンコーティング及び浸漬コーティングによってゾルを基板に塗布することもできる。

次いで電極は、通常のガラス切断技術によって所望の寸法に切断することができる。増感剤を塗布する直前に、電極を再び450～550℃、好ましくは500℃で2～12時間、好ましくは6時間火仕上げした。ある種の溶剤及び染料の組合せにおいては、電極を500℃で2～6時間火仕上げし、各火仕上げの間には、空气中に10時間または水、0.5M硝酸もしくは0.5M HCl中に最高で1時間浸漬することを5～10回、好ましくは7回繰り返すことにより、電極表面が改善される。使用前に、酸性溶液は溶解 TiO_2 で飽和した。最後の加熱の後で冷却の直前に、電極を増感剤溶液中に入れた。トリマールテニウム錯体 $\text{RuL}_2(\text{CNRuL}')_2\text{CN}$ 〔ここで L は2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレートであり、 L' は2,2'-ビビリジルである〕を含むエタノール溶液が好ましい

別のシートが対極の背後に必要とされる。

ガラスシートの端部近くの対極の表面内に、深さ約1mm、幅約1.5mm及び長さ約20mmの2つのくぼみを彫り込むことにより、電解液溜めを設けた。この溜めはガラスシートの外部に加えることもできるし、多孔質対極の場合には対極の背後に置くこともできる。

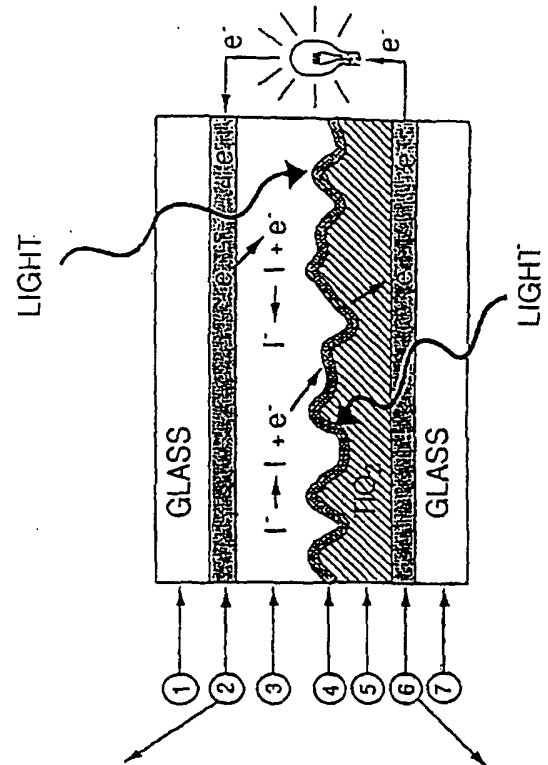
対極は、サンドイッチ様構造を与えるように作用電極の直ぐ上に置いた。溜めには、前述のものから選択された電解液、好ましくは85重量%の炭酸エチレン、15%の炭酸プロピレン、0.5Mヨウ化カリウム及び40mMヨウ素を充填した。所望の電圧に従う量の LiI またはテトラアルキルアンモニウムヨウジドを存在させることもできる(好ましくは20mM)。電池は、選択した溶剤と相容性のシーラントで縁に沿って封止し、接着剤で密着させた。シーラント及び接着剤は同じ材料、例えばアルコール溶剤の場合にはシリコン接着剤、また炭酸エチレンの場合にはポリエチレン及びエポキシ樹脂(または機械的閉鎖)とすることができる。2つの電極間のスペースは毛管作用により溜めに注入した電解液によって自発的に潤滑化した。

前述のタイプの光電池は、シミュレート日光80mW/

cm²のもとで最高12mA/cm²の短絡電流及び最高830mVの開回路電圧を生成した。最も効率的な組合せは9.6mA/cm²及び620mVであって、このときの充填係数は50%、エネルギー変換効率は3.8%であった。60%以上の充填係数が測定された。

実施例34～37のルテニウム錯体に代えて実施例1～33の他の実施例の錯体を光電池に使用することもできる。

Fig. 1



要約

一連の二酸化チタン層が付与されたガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であって、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層を含む光電池。

補正書の写し(図説文) 提出書(特許法第111条の4)

特許庁長官 麻生 誠 殿

平成4年10月16日 図

1. 特許出願の表示 PCT/EP 91/00734

2. 発明の名称 光電池

3. 特許出願人

住 所 スイス国、ツエー・ハー・1015・サン・シユルピス、シユマン・ドユ・マルヤザ・1・アー

氏 名 グレツェル、ミヒヤエル

4. 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル

(郵便番号160) 電話(03) 3354-8623

(03) 弁理士 川口 義雄

(ほか3名)

5. 補正書の提出年月日 1992年7月13日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の図説文



1通

請求の範囲

1. i) ガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層と、

ii) 前記光透過性導電層に付与された1つ以上の好ましくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層と、

iii) 少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層にも)に与えられたドーパントであって、二価金属イオン、三価金属イオン及びホウ素から選択されているドーパントと、

iv) 前記ドーパント含有TiO₂層に塗布された光増感剤であって、結合基によってTiO₂層に付着しており、前記結合基が、カルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基、並びに、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα-ケト-εノレートから選択されたπ伝導性を有するキレート化基から選択されている光増感剤

とを含む太陽光応答性光電池。

2. i) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、プレートがこれら電極間の中空部を規定するように配置されており、前記

中空部内にはレドックス系を含む電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が電解液接触二酸化チタン膜を有しており、前記膜の電解液接触表面が請求項1に記載のドーパントによってドーピングされており、該膜に請求項1に記載の光増感剤が塗布されている電極と、

ii) 該電池によって生成された電流の運行を可能とする手段

とを含む請求項1に記載の太陽光応答性光電池。

3. i) 遷移金属錯体光増感剤で被覆した、厚さ0.1〜50ミクロンを有する二酸化チタン膜を堆積した第1の導電性プレートであって、TiO₂膜の少なくとも最後の層が請求項1に記載のドーパントでドーピングされているプレートと、

ii) TiO₂被覆は含まず且つ薄い電解液層によって前記第1のプレートから分離されている第2の伝導性プレートとを含む光電池であって、少なくとも一方のプレートの可視光透過率が60%以上である光電池。

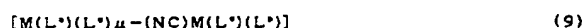
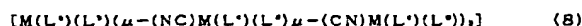
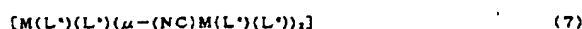
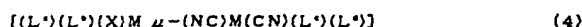
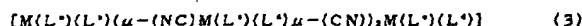
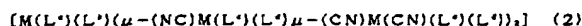
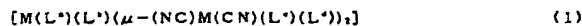
4. 前記結合基が、カルボキシレート基及びシアノ基から選択されている請求項1から3のいずれか一項に記載の光電池。

5. 前記光増感剤が、ルテニウム、オスミウムもしくは鉄錯体、または1つの超分子錯体中の2つもしくは3つの遷移金属の組合せである請求項1から4のいずれか一項に記載の光電池。

6. 前記光増感剤が、配位子が二座もしくは三座または金座ポリビリジル化合物である、未置換のまたは置換された遷移金属錯体である請求項1から5のいずれか一項に記載の光電池。

7. 前記光増感剤がルテニウムまたはオスミウム錯体から選択されている請求項5に記載の光電池。

8. 前記光増感剤が、化合物:



[M(L*)(L*)(X)]

(10)

(式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、μ-(CN)またはμ-(NC)は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており、

L*, L', L''及びL'''の各々は独立に、未置換のまたは1つもしくは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビビリジル; C₁₋₁₀-アルキル、C₁₋₁₀-アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビビリジル; 未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基によって置換された2,2'-ビキノリン; 未置換の、或いは、1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つのジオキシム基で置換されたフェナントロリン; パゾフェナントロリンジスルホン酸; ジアザ-ヒドロキシーカルボキシ-トリフェニレン; カルボキシビリジン; フェニルビリジン; 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン; (ビリジルアゾ)レゾルシノール; ビス(2-ビリジル)C₁₋₁₀-アルカン; テトラC₁₋₁₀-アルキルエチレンジアミン; 及びジ-C₁₋₁₀-アルキルグリオキシムから選択され、

し、(未置換の、または未置換もしくはCOOHで置換されたフェニル基で置換された)テルビリジル及びジカルボキシ-ビリジン(好ましくは2,6-ジカルボキシ-ビリジン)から選択され、

各Xは独立に、ハロ、H、O、CN、アミン(第一級または第二級アルキルアミン)及び/またはビリジンである)から選択されている請求項1から7のいずれか一項に記載の光電池。

9. ガラス支持体上の透明なTiO₂層からなる電極。

10. 請求項8に記載の式(1)から(10)の化合物からなる光増感剤。

特表平5-504023 (15)

国際調査報告

International Application No. PCT/EP 91/00734		
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC Class. H 01 G 9/20 H 01 N 14/03 G 03 F 7/029		
2. FIELD OF SEARCH		
Classification (Group)	Classification (Symbol)	
Int. Cl. 5	H 01 G 9/20 H 01 N 14/03 G 03 F 7/029	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Class of Document, if not otherwise indicated, of the reference document	Relevant to Claim No.
Y	US, A, 4,117,210 (S.K. OEB et al.) 26 September 1978, see the whole document	1, 9
A	Thin Solid Films, volume 145, no. 1, December 1986, Elsevier Sequoia (NL) F.A. Soliman et al.: "Extension of the optical absorption range of TiO ₂ thin films by chromium and cadmium doping", pages 61-67, see abstract	2
Y	EP, A, 0,333,641 (GERHARD SULZER) 20 September 1989, see the whole document	1, 9
A	WO, A, 8,505,119 (STIFTUNG) 21 November 1985, see pages 1-4	1-7, 9
X		10
4. CLARIFICATION		
Date of the actual completion of the international search: 20-11-1991		
Date of mailing of the international search report: 20.12.91		
International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE		
Signature of the International Searching Authority: <i>Mr. J. Hansen</i>		

International Application No. PCT/EP 91/00734		
5. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Class of Document, if not otherwise indicated, of the reference document	Relevant to Claim No.
X	Patent Abstracts of Japan, volume 7, no. 48 (P-178)(1193) 24 February 1983, & JP, A, 57-155241 (NICHON) 30 November 1982, see abstract	10

FURTHER INFORMATION, CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	
6. OBSERVATION WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSARCHABLE	
7. OBSERVATIONS WHERE THE SCOPE OF INVENTION IS LACKING	
8. OBSERVATIONS WHERE THE SCOPE OF INVENTION IS LACKING	

国際調査報告

EP 9100734
SA 46627

This report lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are as disclosed in the European Patent Office (EPO) file on 12/12/91. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purposes of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US-A- 4117210	26-09-78	None	
EP-A- 0323641	20-09-81	CH-A- 674596 JP-A- 1220380 US-A- 4927723	15-06-90 04-09-89 22-05-90
WO-A- 8505119	21-11-85	EP-A, B 0179823 JP-T- 61502402 US-A- 4684537	07-05-86 23-10-86 04-08-87

For more details about this patent, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

第1頁の続き

優先権主張

⑦発明者

⑦発明者

⑦1990年11月15日⑦イギリス(GB)⑦9024831.1

ナゼールツデイン, モハンマ
ド・カジャ

オリーガン, プアイアン

スイス国、ツエー・ハー—1022・シヤパンヌ、アブニユ・ドユ・テ
イール・フエデラル・81
スイス国、ツエー・ハー—1800・ブペー、シユマン・デ・シトル・